



TITLE:

固体物理とバンド計算と計算機(第44回 物性若手夏の学校(1999年度),講義ノート)

AUTHOR(S):

小林, 一昭

CITATION:

小林, 一昭. 固体物理とバンド計算と計算機(第44回 物性若手夏の学校(1999年度),講義ノート). 物性研究 1999, 73(2): 393-412

ISSUE DATE:

1999-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96731>

RIGHT:

固体物理とバンド計算と計算機¹

科学技術庁 無機材質研究所 未知物質探索センター 小林一昭²

(1999年6月11日初稿、8月10日修正、8月18日加筆、8月27日再修正、9月2日再再修正)

1 はじめに編

本テキストでは、“第一原理”(後述)によるバンド計算と関連する話題について議論していきたいと思っている。

1.1 バンド計算での単位について

バンド計算で使われる単位は、ちょっと変わっている。MKS単位系やCGS単位系ではなく、原子単位というものを使っている。バンド計算で使われる原子単位には2種類(Hartree単位とRydberg単位)あり、うっかりすると間違い易いので注意が必要である。

定義: Rydberg 原子単位、 $m = 1/2, e^2 = 2, \hbar = 1$

定義: Hartree 原子単位、 $m = e^2 = \hbar = 1$

(具体例)

エネルギーの場合: $1 \text{ a.u. (hartree)} = 2 \text{ Ry} = 27.2 \text{ eV}$ (より正確な値、 27.2116 eV) $= 627.5 \text{ kcal/mol} = 4.36 \times 10^{-18} \text{ J}$

長さの場合: $1 \text{ a.u.} = 0.529177 \text{ \AA}$ (オングストローム)、 $1 \text{ \AA} = 1.89 \text{ a.u.}$

圧力の場合: $0.0034 \text{ a.u.} = 100 \text{ GPa}$ (およその値、 100 GPa は 100 万気圧)

時間の場合: $1 \text{ a.u.} = 2.418 \times 10^{-17} \text{ s}$ (秒) ($1 \text{ Ry} = 4.837 \times 10^{-17} \text{ s}$ 、 1 Ry では時間が2倍になることに注意)

力の場合: $1.03 \times 10^{-8} \text{ N} = 0.25 \text{ Ry/a.u.}$

磁場の場合: $1 \text{ mRy} = 117 \text{ T}$ (大体の値)

振動数: $1 \text{ Ry} = 3.290 \times 10^{15} \text{ cps}$ (この単位はよく分からない。参考文献”Quantum Theory of Matter”, J. C. Slater 著、McGRAW-HILL BOOK COMPANY、19頁)

2 固体物理編

2.1 完全結晶、周期的境界条件、ブロッホの定理、1電子近似、断熱近似

普通の固体物理の実験で扱う系の規模は、普通アボガドロ数(≈ 10 の23乗個のオーダー)程度の原子数からなる。しかしながら、それほど沢山の原子核と電子から成る系を理論的に取り扱う

¹ この原稿は、平成11年度第44回物性若手夏の学校サブゼミの講義録を雑誌”物性研究”用に加筆、修正したものである。

² E-mail: kobayak@nirim.go.jp

ことは、バンド計算ならずとも不可能である。この問題を解決するためには、いくつかの（場合によって大胆な）近似が必要となる。

（前提）まず、扱うべき対象をこの節では取り敢えずバルクのみとする。表面、界面、分子、クラスター等の扱いについては次節で説明する。

（完全結晶）扱うべき対象を完全結晶（欠陥や不純物を含んでいない）であると仮定すれば、格子の周期性（周期的境界条件）が完全に保たれることとなる。

（逆格子）これは、固体物理の教科書には必ず載っていることなのでそちらを参照して欲しい。

（ブリルアンゾーン [ブリューアンゾーン]）これも固体物理の教科書を参照して欲しい。特に通常のバンド計算では、上記逆格子とこのブリューアンゾーン概念は大変重要である。

（ブロッホの定理）完全結晶ではポテンシャルの並びも周期的なことからブロッホの定理より、波動関数が次のような周期性を持つことができる。

$$\Psi_k = e^{ikx} u_k(x) \quad (1)$$

$$u(x) = u(x + R) \quad (2)$$

ここで、 Ψ は波動関数、 R は一周期の長さである。上式から波動関数は、平面波で記述される部分と、周期的な部分 ($u(x)$) との積で表現される。

以上から、完全結晶では結晶全体ではなく、周期的に並んだ単位胞の中の一つのみを考えればよいこととなる。

（密度汎関数法）筆者には、これを解説できるほどの力を持ち合わせていないが、敢えて簡単に説明すると、電子状態を変分として解く場合に、その電子の電荷密度を変分パラメーターとすることである（だから密度汎関数法 [1][2] と言う）。

系の基底状態の全エネルギー $E[n(\vec{r})]$ は以下の表式で表わされる。

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3)$$

ここで $V_{ext}(\vec{r})$ は外場ポテンシャル、 F はユニバーサル（普遍的）な関数である。この F は外場 $V_{ext}(\vec{r})$ に依らない。そしてこの F は、

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (4)$$

と表現される。一電子密度を $n(\vec{r})$ として、 $T[n(\vec{r})]$ は相互作用がないと仮定した仮想的な系の運動エネルギー項、第二項は古典的なクーロン項（ハートリー項とも言う）、 $E_{xc}[n(\vec{r})]$ が交換相関エネルギー項である。

尚、密度汎関数法が成り立つのは基底状態のみである。励起状態に対しては、何ら保証はない。

（局所密度近似、LDA: Local Density Approximation）これが最も核心と言ってよい部分で、これほど大胆な近似を行なったにも関わらず、バンド計算は多くの成果を上げてきた。

先の、 F の表式 (4) で出てきた交換相関項が、電子の感じる多体効果の全てを請け負っていることになる。ところが、これが一体何なのかは、実はいまだに誰も解き明かすことに成功していない。このため局所密度近似に頼っているのが現状である。

この近似は、交換相関エネルギー $E_{xc}[n(\vec{r})]$ が、

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} \quad (5)$$

と、一電子密度 $n(\vec{r})$ は局所的に一様である（一様電子ガス）として、上式の交換相関エネルギー密度と一電子密度 $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ との積を、 \vec{r} に関して積分することにより求められるとするのが局所密度近似である。 $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ の具体的な形は、いくつか提案されている [3]。

（一電子近似）結晶中の電子は、他の電子及び原子核と相互作用している。当然いずれも多体の相互作用である。このような多体相互作用を厳密に扱うことは単位胞内に話を限定しても不可能である。そこで出てくるのが一電子近似である。

一つの電子の感じる多体ポテンシャルを一体の有効ポテンシャルに置き換えて、当該一電子と有効一体ポテンシャルとの相互作用としてしまうものである。多体効果（多体ポテンシャル）は交換相関部分が受け持つ（というかそれに押し込められる）こととなる。

（断熱近似）後で述べる動力学計算を行なう時、原子が動けば、電子は必ずそれに追従するという仮定（近似）が断熱近似である。この近似が成り立つのは、原子核と電子の質量差が非常に大きいことによる。当然、現実の系ではこの断熱近似が成り立たない場合（例：表面での化学反応など）も存在する。

2.2 バルク（完全結晶）以外の場合

前節では完全結晶を想定したが、現実の系は本当の意味での完全結晶になりえない。欠陥や不純物が存在し、半導体の問題のように不純物の存在が本質的で重要な系も存在する。また表面や界面では、明らかに周期的境界条件が成立していない。孤立したクラスター（例えばフラーレン）や分子（高分子）を計算しようとする、そのままではバンド計算することは不可能である。

（スーパーセル法）周期的境界条件の存在がバンド計算における大前提なので、単独の分子やクラスターのような周期性を持たない系をバンド計算で扱うためには、何らかの近似が必要となる。その中の一つがスーパーセル法である。この方法は通常扱うよりずっと大きなセル（原子が数十から数百個分に相当する大きさ）を想定することで問題を解決するものである。この大きなセルの中に孤立した分子やクラスターを置いたとして、そのセルが十分に大きければ隣のセルとの、分子、クラスター間の相互作用は実質上無視できるほど小さくすることができる。こうすれば単独の分子、クラスターを扱っていることと同等とみなせる計算が可能である。

このスーパーセル法を使って、もし望み得る（現実には可能という範囲で）最高の計算機環境であったとしても、第一原理バンド計算が扱える系の原子数は1000個程度が現時点での限界である（無理をすれば数千個は可能かもしれないが、10000個のオーダーはまだ無理と言える）。

（スラブモデル）スラブモデルは表面を扱う時に行なわれる近似で、先のスーパーセル内が、原子層からなるスラブ部分と真空層部分から構成されるとし、これが上下に周期的に並んでいると仮定する。スーパーセルが十分大きく、スラブ層、真空層が十分厚ければ、スラブ間の相互作用や、スラブの表面と裏面同士の相互作用をほぼ無視することができる。

同様に十分に大きなスーパーセルを想定すれば、界面や準結晶、アモルファス物質、液体（金属）などの計算も行なうことが可能である。これらの系の中にはまったく周期性がないものもあるが、疑似的に周期性があるとしたり（準結晶の場合）、なるべく大きなスーパーセルを設定して周期性による影響を現行のバンド計算の精度の範囲内で最小限にして計算が遂行される。

2.3 実験との関わり（バンド計算結果との比較）

バンド計算による計算結果は直接的、間接的に多くの多様な実験結果と比較、検証することが可能である。一番すぐに思い付く比較できる実験結果としては格子定数や、体積弾性率がある。これらは第一原理バンド計算の正しさの検証にも使われる。

他にも実験と直接比較できるものは沢山存在する。計算によって求めたバンド構造や、電荷密度分布はUPSやX線回折実験による結果と直接比較できる。特に、実験によって求めた電荷密度は最大エントロピー法の出現によって非常に精度の高いものになり、理論結果との詳細な比較が可能となっている。またSpring-8のような高輝度放射光により、これまでとは比べものにならない程のエネルギー分解能をもった状態密度の測定が可能であり、バンド計算によって求められる状態密度とも直接比較することが可能と考えられる。

上記以外にも弾性定数や格子振動、磁気モーメント、フェルミ面、凝集エネルギー（結合エネルギー）、仕事関数、誘電関数、グルナイセン定数、コンプトンプロファイル（運動量密度）、超微細構造定数などが計算可能である。

3 バンド計算編

3.1 第一原理とは？

英語ではfirst-principlesとか*ab initio*と呼ばれている。日本語では”第一原理”とか”非経験的”と言われる。それぞれ微妙に意味が異なるが、ここでは”第一原理”を使うことにする。この定義は、研究者によっても微妙に解釈が異なるが、基本的に第一原理バンド計算は”何ら実験結果に依らないで行なわれる”ことを意味する。

本当に”何ら”一切実験結果を参照していないのかと言うと、そういう訳でもない。現実には、どうしても計算の正しさの確認のために実験データを参照している。特に格子定数と体積弾性率の実験値は事前の計算の正しさの確認のために必ずと言ってよいほど参照されている。バンド計算関係の論文を見れば、扱う系に関わらずバルクの格子定数、体積弾性率の計算値と実験値との比較がなされている。

他にも、バンド計算では実験結果以外に、”勘と経験”が物を言う部分が少なからず存在することを否定できない。例えば、計算条件やパラメーターを設定する場合、何らかの匙加減が必要な場合が存在し、これをうまく設定しないと計算が破綻したり、うまくいかないことはよくある。

3.2 バンド計算に必要なもの（知識、道具）

（力学、解析力学、統計・熱力学、電磁気学、初等数学〔と言っても大学教養課程程度〕）大学学部レベルで学ぶ内容は必須である。例えば、後述のカー・パリネロ法の出発点はラグランジアン（解析力学で習う）であり、分子動力学は力学、統計・熱力学が深く関わっている。また、電子間の相互作用は電磁気力によるものであり、後述のノルム保存型擬ポテンシャルでのノルム保存という事柄にはガウスの法則（電磁気学）が関わっている。これらを扱う上で数学が必要であることは言うまでもない。

（量子力学）これは（強い意味で）必須と言って良い。ただ計算して結果を出すだけと言うなら話は別だが。

（場の量子論やグリーン関数、ファインマンダイアグラムなど）知っているると便利であるし、バンド計算の種類によっては必須な場合（KKR法やCPA法ではグリーン関数を知らないと話にならない）もある。

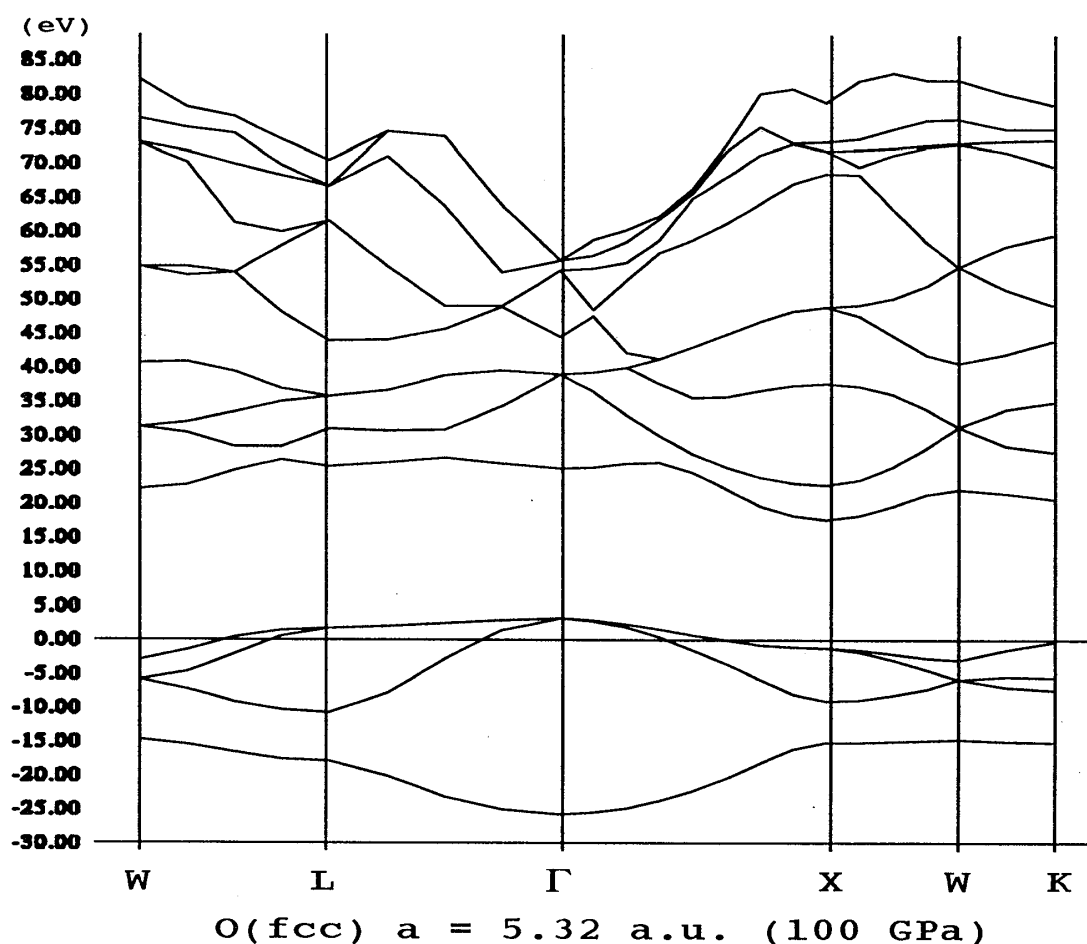


図 1: バンド構造例 (酸素、面心立方構造、圧力 100 GPa)

(群論) 大変重要な知識であり、知っている则大変お得である (“まとめ編”の参考文献参照)。

(計算機) これも必須である。現在では筆算やそろばんでバンド計算はできない。

(おやつやBGM、ゲームなど) 人によってはあった方が作業効率が良くなることもあるだろう。

3.3 バンド計算でできること (代表的なもの)

(電子構造 [バンド構造]) バンド構造の例を図 1 に示す。

(電荷密度) 直接、実験結果と比較でき、原子間の結合状態 (の変化) なども視覚的に知ることが出来る。

(状態密度) 状態密度も重要な計算結果で、実験と直接比較できる。

(原子間に働く力 [4]) これで分子動力学を行ない、構造を最適化することができる。また格子振動数を求める時にも必要である。

(ユニットセル面に懸かるストレス [圧力] [5]) これで圧力一定の条件下での動力学計算が可能。弾

性定数を求める時にも使われる。

(凝集エネルギー) LDAの結果は精度があまり良くない。GGA(後述)の導入で改善される。

(格子振動〔数〕) 格子振動(フォノン)分散曲線を求めることが可能(実験と直接比較できる)。

(弾性定数) 先のストレスから求められる。また弾性定数、フォノンなどを線形応答から計算する試みもある[6]。

3.4 その他の電子状態計算法

理論計算といっても、何もバンド計算だけしかない訳では決してなく、他にも有用な方法がいくつかある。

(DV-X α 法) DV-X α 法は対象とする系をクラスターとして扱う比較的簡便な第一原理電子状態計算方法であり、広く使われている。その簡便さから多くの実験研究者にも使われている。

(分子軌道法) 分子軌道(MO)法は、Gaussian シリーズ(このオリジナルを作ったPople先生は1998年度ノーベル化学賞に輝く)に代表されるように、分子、クラスターを量子化学的に解くもので、化学系の研究者は主にこの方法を使っている。特に Gaussian(最新版は Gaussian98)など多種多様なパッケージソフトが出回っている。最近では、密度汎関数法を導入したものも登場している。

(古典分子動力学法) 古典的な分子動力学(MD)法も、広く使用されている。これも優秀なパッケージが普及していて、実験屋さんでも使っている例が多い。特に、最大規模では数億個もの原子を取り扱った計算も行なわれている。この方法の問題点は、一度決めた原子間のポテンシャルの更新が普通不可能なことである。これを解決するために第一原理分子動力学法(カー・パリネロ法)が出てきたが、この方法ではポテンシャルの更新(電子状態の計算)に莫大な計算時間を要し、最大でも1000原子程度の系までしか扱えない。

尚、古典分子動力学法は上記説明からも分かるように電子状態計算ではないが、固体物理上非常に重要な計算手段の一つなのでここに挙げた。

3.5 カー・パリネロ法

英語では、Car-Parrinello(CP) method、First-principles molecular dynamics(FPMD) method、*Ab initio* molecular dynamics(AIMD) method、Quantum molecular dynamics(QMD) method などと呼ばれている。日本語ではカー・パリネロ法、第一原理分子動力学法、量子分子動力学法などという。本テキストでは”第一原理分子動力学法”と呼ぶこととする。

1985年に、イタリアのトリエステ(当時)にいた、Car と Parrinello によって考え出された手法である[7]。この方法が世に出て(最初の雑誌掲載年を基準とする)既に14年が経ち、この方法に関しては和文、英文で数々の解説、論文、関連書籍が出版されている。そして多種多様な系に応用され、数多くの成果を上げている。

現在では、カー・パリネロ法もオリジナルな方法はあまり使われなくなり、いろいろな派生型が出現し、より高性能化している。従って、現在見かける第一原理分子動力学計算の多くは”広い意味でのカー・パリネロ法”である。

3.6 LDAを越える試み

これまで述べてきたように、密度汎関数理論と、局所密度近似の範囲内でも、これまで数え切れないほどのバンド計算が行なわれ、その多くの場合において、バンド計算による計算結果は非常に満足いく結果を与え続けた。しかしながら当然その限界（特にLDAに関して）も明確になっている。この限界を越える試みも現在精力的に試みられている。

(GGA) 最も普及している試みとして、Generalized Gradient Approximation (GGA: 密度勾配による補正近似) がある。これは、LDA (局所密度近似) において考慮されていない電子密度変化の勾配からの寄与を補正として取り入れるものである。筆者が知っている中で先駆的な密度勾配 (非局所理論) に関してのアプローチはLangrethとMehlによるもので[8] (これはまだGGAではない)、その後、Perdew等による改良[9]が進み、現在はPerdew、Burke、ErnzerhofによるPBE版[10]がバンド計算の世界では最新のものとなっている。GGAにはいろいろな型があり、計算分野によっては、PBEとは別の型による計算例も多く存在する (量子化学ではB3LYP型[11]がよく使われる)。

GGA以外の試みについては、筆者もその内容を全て把握している訳ではないので、代表的な参考文献のみを挙げておく。

(SIC) 電子の自己相互作用補正によるもの[12]。

(Exact exchange) Exact exchangeによる試み[13]。

(GW近似) GW近似[14]。

(多体問題) 電子の多体相互作用をより直接的に扱う方法も研究されている[15]。

(TDDFT) 時間発展を考慮した密度汎関数理論[16]。

以上の方法のいずれもがLDA (LSDA: スピンを考慮したLDA) の抱える全ての問題を解決する方法とはなっていない。

3.7 バンド計算の将来 (その行きつく先)

(計算機の限界) バンド計算の理論上の問題以外にも、計算機の限界も存在する。当たり前のことであるが、計算機資源を越えるような計算は不可能であり、扱える計算機資源の規模によって計算できる系の規模や精度が決定されてしまう。

(手法) 手法的にはオーダーN計算への挑戦[17]、実空間法[18]などが挙げられる。実空間法は従来通りのバンド計算も可能であるが、これまでのバンド計算が大前提にしていた、周期的境界条件に縛られないという点で重要である。これにより、外場を自然に導入することが可能となる (従来のバンド計算では、例えば系に電場をかけようとする、と、周期的境界条件から”のこぎり”状の不自然な電場の設定をしなければならない)。

通常バンド計算手法に関しても、これまでと異なる基底の取り方によるアプローチもある。例えばWannier関数を基底に取る方法[19]などである。

(扱う物質) より大規模な計算により、数千個オーダーの系のバンド計算はここ数年から10年以内には行なわれる可能性がある。半導体の不純物ドーピングの問題のように、不純物の濃度が10000分の1のような系の計算は依然として不可能である。

それでも計算対象となる系は、より複雑で、より大規模な方向に向かっていくと考えられる。表

面触媒反応、酵素反応（生体反応）、DNA などへの挑戦が現在試みられつつある。他にも様々な励起状態（含む有限温度）、超伝導物質なども計算の対象になる可能性がある。

4 実践編

4.1 空格子点近似（既存のバンド計算プログラムで実現できないか？）

既存の第一原理バンド計算プログラムに手を加えて空格子点の計算を試みる。これは、空格子点計算用のモデル的なプログラムを作って実行させる作業とは全く逆のアプローチである。この方法を採用した理由は、（１）面白そうだった、（２）既存のコードの改良なので取り付き易い、（３）自分自身にとっても、読者にとっても教育的である、などが挙げられる。

空格子点の計算はつまり自由電子の計算であり、エネルギー固有値の表式での運動エネルギー部分以外の項（原子ポテンシャル項、ハートリー項、交換相関項など）が全てゼロになることである。改造対象とするプログラムは筆者の revpe.d.f の実践版である。

運動エネルギー部分のみを残し、他の項は全て零にするというのは、一見簡単そうだが、実際は非常に困難な問題にぶつかる可能性がある。不用意にプログラム内の変数をゼロとして計算を続けると、途中でゼロ割りエラーを引き起こしプログラムが異常終了してしまうことが良くある。自身の作成したプログラムでさえ、このような事態に遭遇することは過去何度もあった。

この作業の具体的な内容は、前述のプログラム上で電子の運動エネルギー項 $\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2$ (Kohn-Sham 方程式における相互作用していない電子に対するもの) のみを計算し、それ以外の項は無視して計算を遂行できるようにすることである。実際の無視の仕方は、注釈行で運動エネルギー項以外のハートリー項（電子間のクーロン相互作用）、交換相関項、外部ポテンシャル項（この場合は擬ポテンシャル部分、局所項と非局所項がある）、エバルト項などの余計な項を計算しないようにした。

単に当該項を注釈にただけだと、後にこれらの項を使って基底関数を更新するところでゼロ割が起こる部分が生じる。その部分でゼロ割が起こらないようにプログラムを一部変更した。具体的には、基底関数の更新を時間の 1 階の微分方程式とみなし、解析的に解く（これにより時間幅をより大きくとることができる）表式 [20]（表式内の各項の説明は省く）、

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{G}, t + \Delta t) = e^{-W\Delta t} \Psi_{i,\vec{k}}(\vec{G}, t) + (e^{-W\Delta t} - 1) \frac{R}{W}, \quad (6)$$

での、 W の定義部分、

$$W = \frac{1}{\nu} \left[\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 + V(\vec{G} = 0) + \sum_l V_{non-local}^l(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}) - \lambda_{i,\vec{k}} \right], \quad (7)$$

において、右辺の [] 内は、第一項が相互作用していない電子の運動エネルギー、第二項が局所ポテンシャル部分（クーロン項、交換相関項、局所擬ポテンシャル部分）、第三項が非局所擬ポテンシャル部分、第四項がエネルギー固有値である。空格子点を考える場合、上記 4 項の内、第二項、第三項は元々ゼロとして扱われる。そして、残った第一項と第四項が同時にゼロになる場合があるため、(6) 式における計算でゼロ割 ($W = 0$) が起こる。このためプログラム内でゼロ割を起こさないよう修正を施した。

また原子間に働く力などの計算も不必要なので、それも計算しないようにした（力の計算を行なうサブルーチンと呼び出さないよう注釈行とする）。

扱った結晶構造は、面心立方格子、体心立方格子、単純立方格子の 3 つの場合で、それぞれ k 点数を増やしていきながらバンド構造及び状態密度の変化をみた。バンド構造を描画する方法は、非常に単純でバンドの底から各バンド毎（ここではスピンは考慮しないので、1 つのバンドに 2 個電

子が詰まる)を繋げて描画している(従ってバンド同士が交叉するかしないかを対称性で判断するようなことは行っていない)。状態密度は、計算によって得られたエネルギー固有値(つまりバンド)に対して、ガウス関数でそのバンドに広がりを持たせて、それらを k 点に関して足し上げることによって描画している。単純立方格子の状態密度である図5を見てもらえれば明らかであるが、足し上げの精度はあまりよくない(3次元の自由電子ガスの状態密度は $\sqrt{\epsilon}$)。

状態密度図5で、途中で曲線が落ちてしまっているのは、バンド曲線が14バンド分(図では一見14バンドあるようになっていないが、これはバンドが縮退しているためである)しか計算していないことによる。バンドが途中で中途半端に切れてしまっているため、約80 eV付近以上のエネルギー領域での状態の足し上げが正しく行なわれていないのである。その付近のギザギザは計算精度(方法のまずさ)の悪さが原因である。

また、各構造での k 点数がやたら多いが、これは k 点数が少ないとバンド曲線のつながりがありよくなかったためである(k 点を増やすよりは、補間を考えた方がより効率的な解決策だったかもしれない)。

4.2 銅のバンド構造(格子定数を2.0 a.u. から20.0 a.u. まで変化させたら)

バンドの形成を理解する助けとして、非常に格子定数を伸ばした場合から出発し、次第に格子定数を短くしていくとバンド構造がどうなっていくかを、銅の面心立方構造を例として計算してみた。

計算条件は、エネルギーカットオフ49 Ry、 k 点数89点(ブリュアンゾーンの $1/48$ の領域内)、結晶構造は面心立方として格子定数を2.0 a.u. から2 a.u. まで2 a.u. ずつ変化させながら第一原理バンド計算を行なった。交換相関項はWignerの表式[3]を用いた。図6に、その全バンド構造を示す。

この図を見ると、2.0 a.u. も格子定数を伸ばすと、銅の3dバンドと4sバンドは混ざらなくなり、完全に分離していることが分かる。また、格子定数2 a.u. では2400 TPaもの高压になっている。これほどの高压が現実的でないことは周知として、それ以前に、最早これだけの圧力では3s、3pバンド(おそらくそれ以下の軌道も)も価電子化してしまい、3d、4sバンドと混成が起こっているはずで、3d、4s価電子しか扱っていない今回の擬ポテンシャルでは正しい計算になっていないのは明白と言える(おそらく格子定数4 a.u. の場合[圧力は15 TPa]でも3s、3pを考慮する必要があると思われる)。

尚、このバンド構造の描画方法は前節と同じであり、格子定数が長いものでは、フェルミエネルギーよりずっと高いところにあるバンドの繋がり方におかしなものが出てきたため、図6では当該バンド部分を削除して描画している。これは扱ったバンド数が14では足りないためで、バンド数を21として再計算し描画し直すと繋がり方は正しいものとなる。ただ当該バンド部分はフェルミエネルギーよりずっと上に存在するため、14バンド分でも21バンド分でも計算結果(全エネルギーや、当該バンドより下のバンド構造等)には全く影響を与えない。

非常に格子定数を長くした場合と、短くした場合の計算結果の正しさには問題があるが、少なくとも、原子的な平坦なバンド(フェルミ面付近)が、格子定数を短くしていくことによって、バンドを形成していく様子が分かる。尚、計算で求めた銅の平衡格子定数は6.84 a.u. である(部分内殻補正[21]は考慮していない)。次に、格子定数2.0 a.u. でのバンド図を拡大したものを図7に示す。

ここで指摘されるべき問題として、銅は3dに10個、4sに1個電子が詰まったものとして計算されていることである。局所密度近似の範囲内で、これは計算上の基底状態と言える。この計算ではスピンを考慮していないので、4sバンドには電子を2個まで収容できる。ところが、4sには1個しか電子がないので、4sバンドは常に半分しか詰まっていない状態となる。従って、どんなに格子定数を伸ばしても、系は4sバンドが半分だけ詰まった金属的な状態にしかならない。

現実には、十分に格子定数が伸びた状態では、系は孤立した原子と同等になるはずだが、この場合そうならない。たとえ計算資源の限界を度外視して格子定数をいくら伸ばして計算しても結果は(系は)金属となってしまふ。当然、3d、4sバンドは限りなく平坦にはなっていくが、4s状態

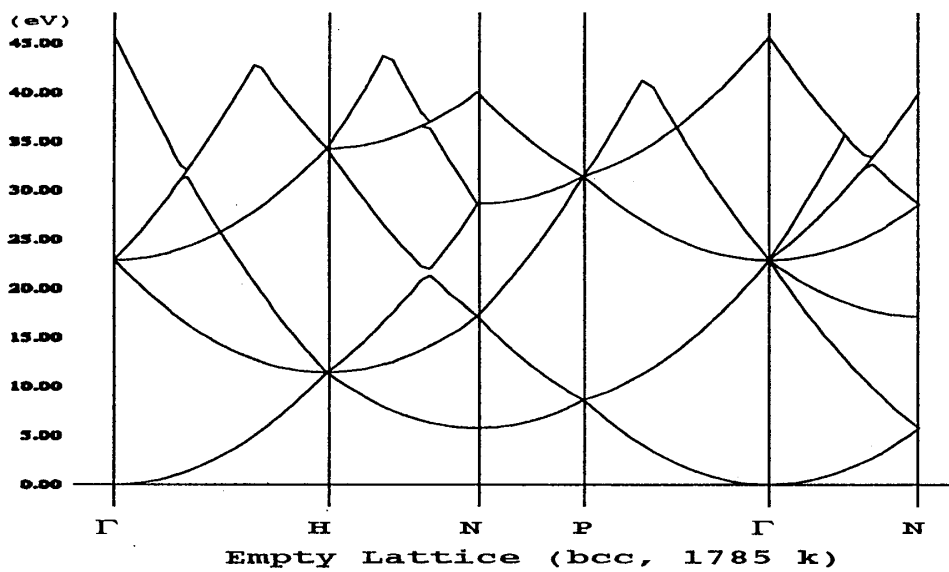


図 2: 面心立方構造での空格子点バンド構造

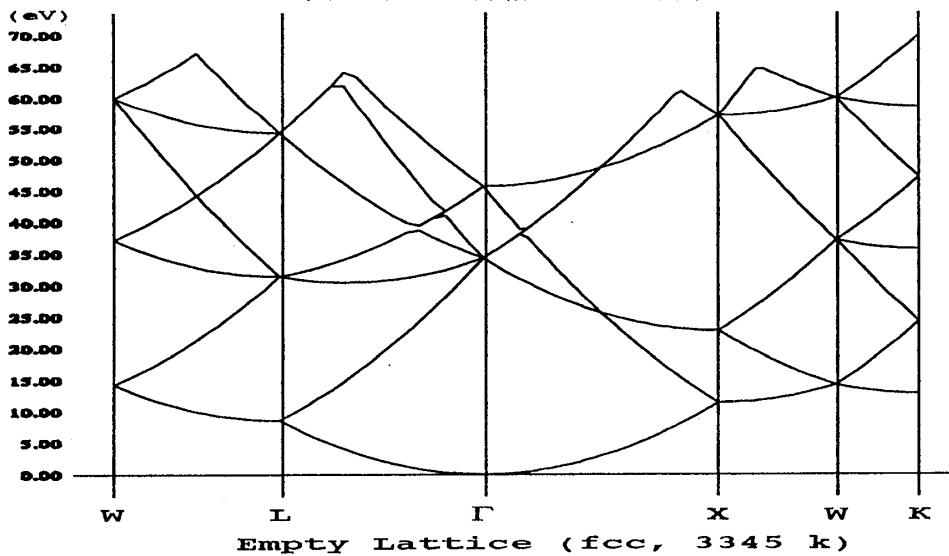


図 3: 体心立方構造での空格子点バンド構造

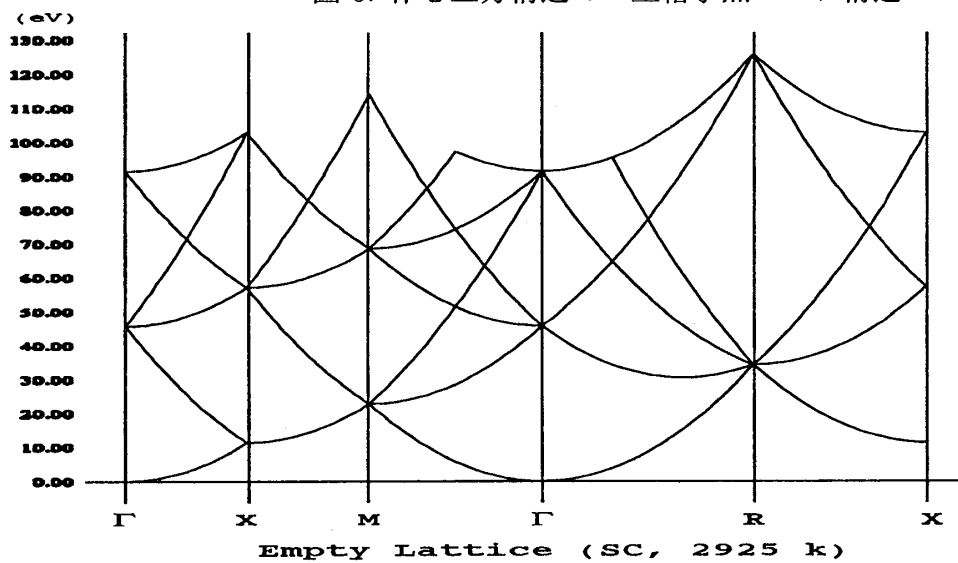


図 4: 単純立方構造での空格子点バンド構造

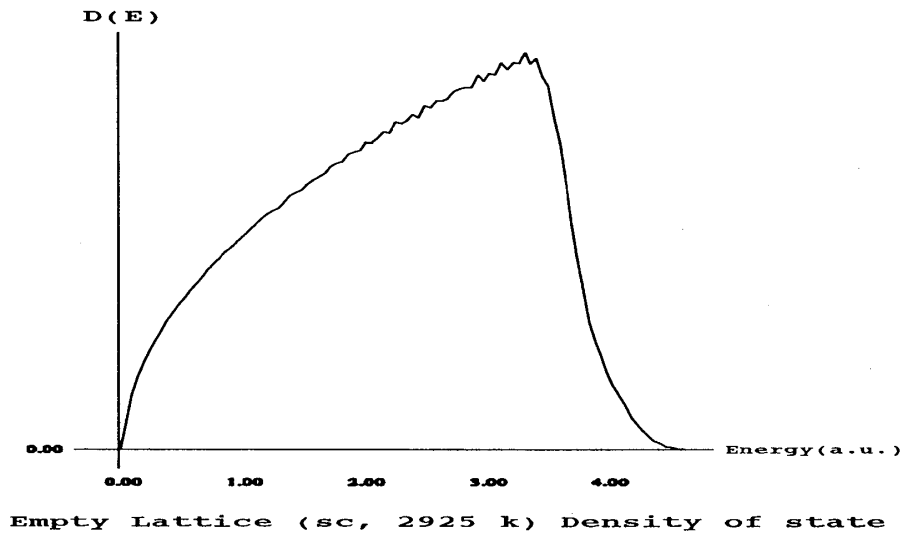


図 5: 空格子点バンドでの状態密度 (単純立方格子の場合、k 点数は 2 9 2 5)

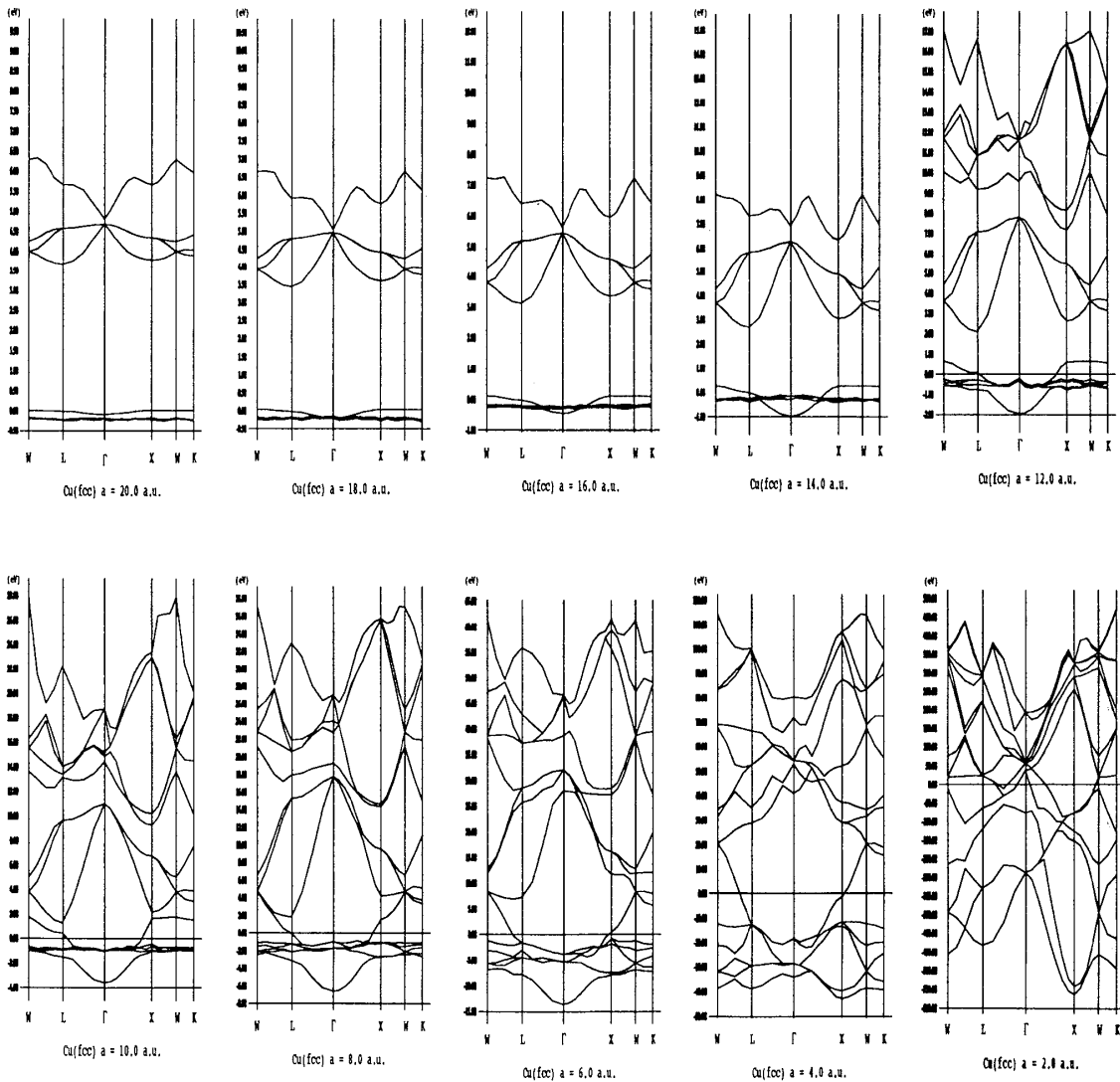


図 6: 銅のバンド構造 (2 a.u. から 20 a.u. まで)

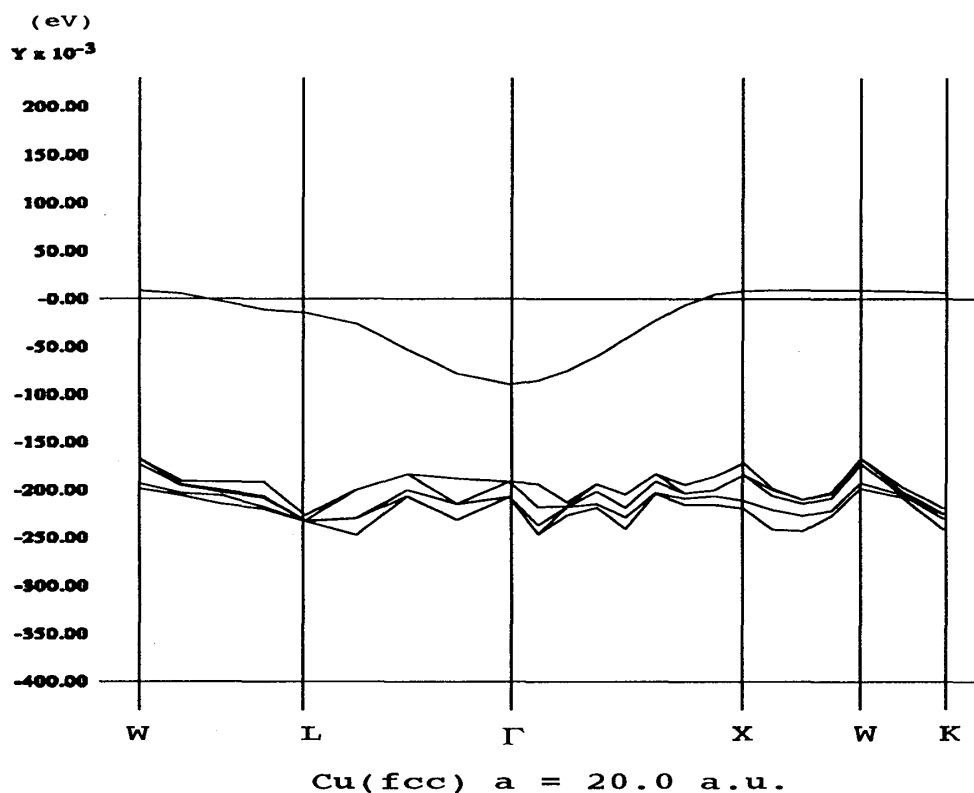


図 7: 銅のバンド構造 (格子定数 20 a.u. の拡大図)

は相変わらず半分だけ電子が詰まった状態のままである。

ここでの問題は、スピンを考慮していないことである。実際は非常に格子定数を大きくした場合、そもそも局所密度近似が正しく電子状態を記述できているかという問題もあるが、スピンを考慮して計算を行えば、4 s 電子のスピン配置は強磁性となりバンド構造は絶縁体的になるはずである (その方がエネルギー的に得なため。またスピン配置は反強磁性的になる可能性もあるが、今扱っているモデルはユニットセルに 1 個だけ銅原子がある系なので、反強磁性状態を実現できない)。ここでの交換相関項は、Perdew と Zunger による表式 [3] を用いた (Wigner の表式ではスピンを考慮できないため)。

実際、スピンを考慮した計算による結果 (バンド構造) を図 8 に示す。4 s バンドは二つに分かれ、片方は 3 d バンド (これらも 5 本ずつ 2 つに分かれている) より下に位置している。もう片方は空のバンドとしてフェルミ面より上に存在する。系としては絶縁体となっている (バンドギャップは数値として当てにならない)。問題は、果たしてこのバンド構造が本当に正しいものかどうかである。3 d バンドの下に 4 s バンドが位置するというのは非常に怪しいのだが、残念ながら、現段階ではこれ以上、この結果が正しいか否かを解析する手がない。まず格子定数を変えた (伸ばす、縮める) 場合でのバンド構造の変化の様子について検討する必要があると思われる。この問題の事後対応として、筆者ウェブページの、

<http://www.nirim.go.jp/~kobayak/INTRO/summer.html>

で、問題解決に向けた検討を試みている。参照して欲しい。

4.3 デバッグについて

デバッグ作業は、バンド計算プログラムを開発、改良、発展させていく場合、逃れることのできない宿命である。デバッグに関しては筆者ウェブページ、” 筆者の個人的な経験によるデバッグの仕方 ” と ” 最近やらかしたバグ、失敗 ” を参照して欲しい。アドレスは、

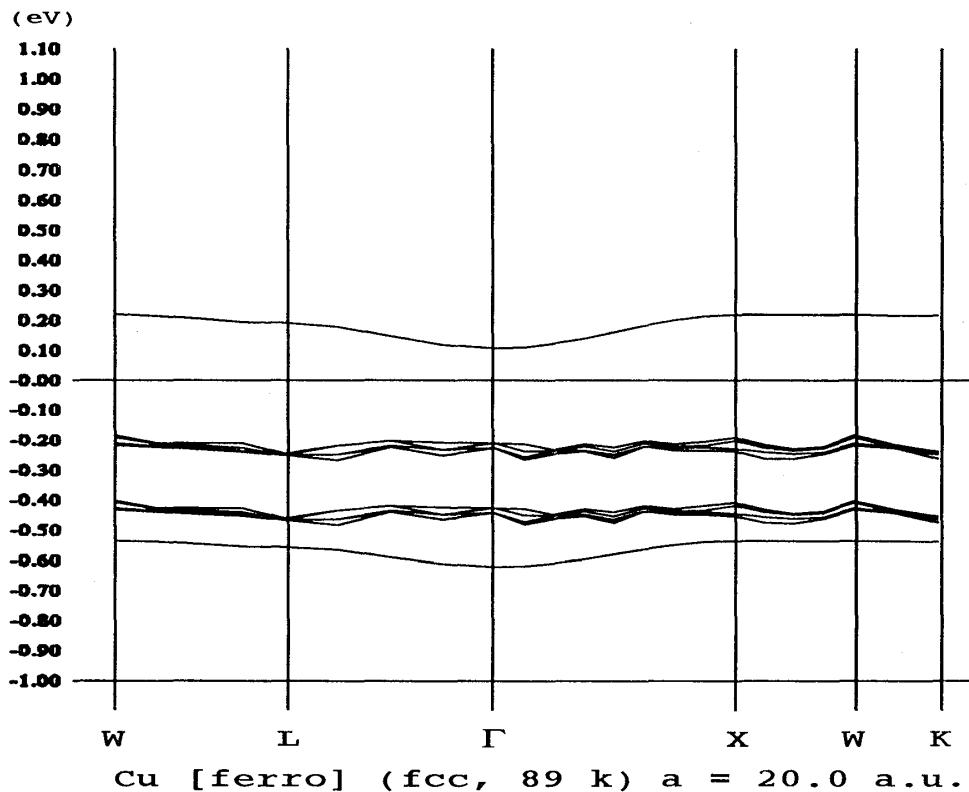


図 8: スピンを考慮した場合の銅のバンド構造 (格子定数 20 a.u.)

<http://www.nirim.go.jp/~kobayak/INTRO/debug.html>
http://www.nirim.go.jp/~kobayak/INTRO/recent_bug.html

である。

4.4 筆者が行なっている最近の研究

(Ga, In, Tl の高圧下での電子状態) Ga, In, Tl は、それぞれ浅い内殻 3 d、4 d、5 d 軌道を持ち、高圧においてはこれら内殻軌道と、すぐ上の s バンドが接近し、ついには重なり合ってしまう。この臨界圧力を第一原理バンド計算プログラムによって求め、また圧力によるバンド構造の変化を求めた [22]。特に Ga では高圧実験の竹村氏 (無機材研) と、同僚の新井氏との共同研究を行ない [23]、3 d 軌道 (バンド) と 4 s バンドが高圧で重なり合う臨界圧力が 7.9 GPa であること、理論計算上は 3 d バンドと 4 s バンドの重なりは、Ga が高圧下で bct 構造から fcc 構造へ構造相転移することとは直接的には関わりないことが分かった (計算上の構造相転移 [bct 構造から fcc 構造へ] 圧は 120 GPa であった)。

圧力による Ga, In, Tl のバンド構造の変化はそれぞれ図 9、10、11 を参照して欲しい。

(遷移金属炭化物表面の計算) これは筆者が現在行なっている研究である。遷移金属炭化物表面において、001 理想表面は無極性表面で遷移金属原子と炭素原子が最上層に同じ数存在する。尚、遷移金属炭化物は、バルクとしては岩塩構造であり、電子状態は金属的である。扱った系は、TiC、ZrC、NbC、HfC、TaC である。いずれの場合も 001 表面状態は金属的で、最上層での理論計算によって求めた安定構造は、どの場合も炭素原子の方が、遷移金属原子より上に位置することがわ

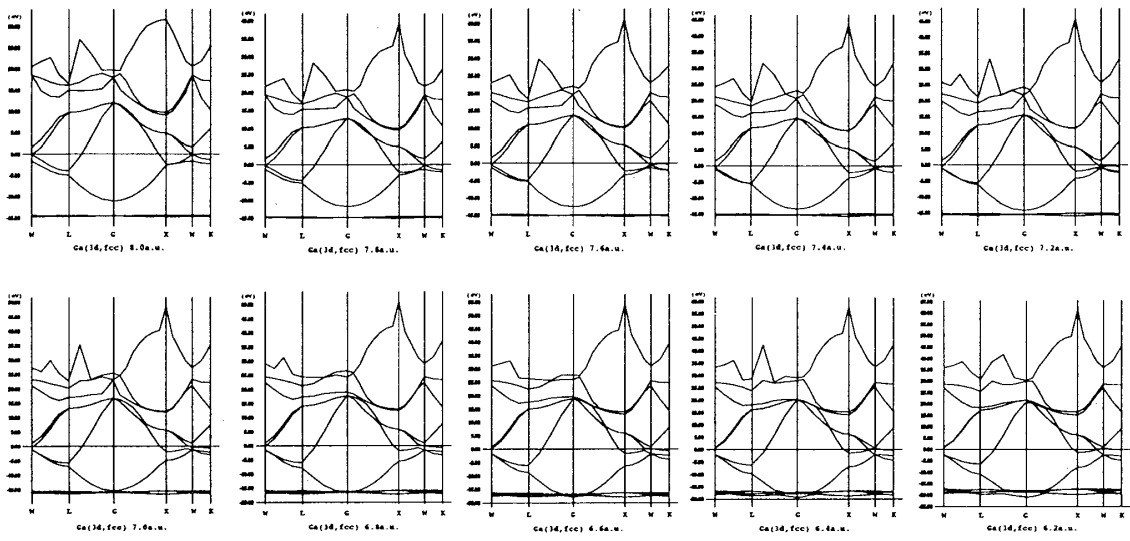


図 9: Ga の圧力によるバンド構造の変化

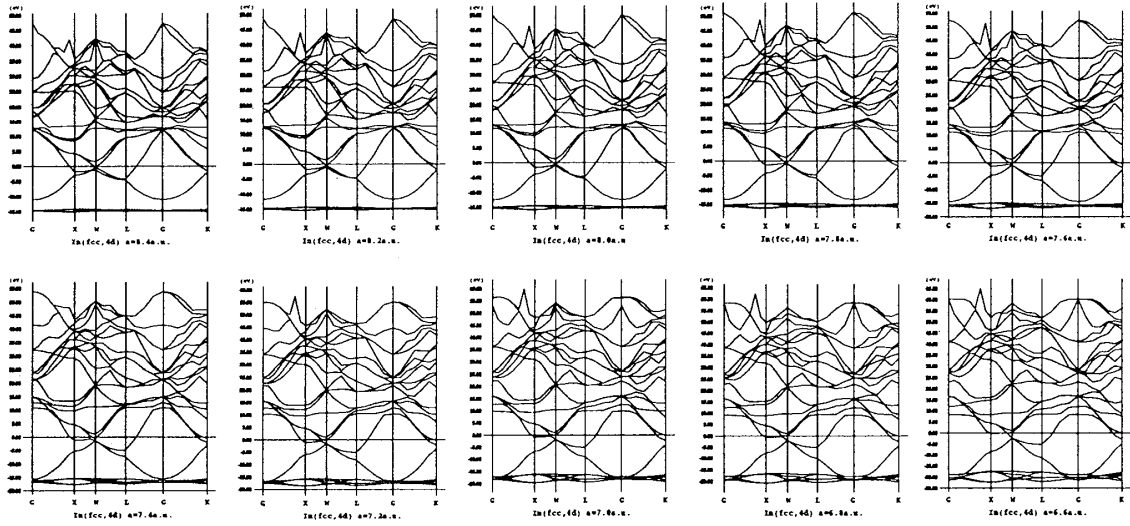


図 10: In の圧力によるバンド構造の変化

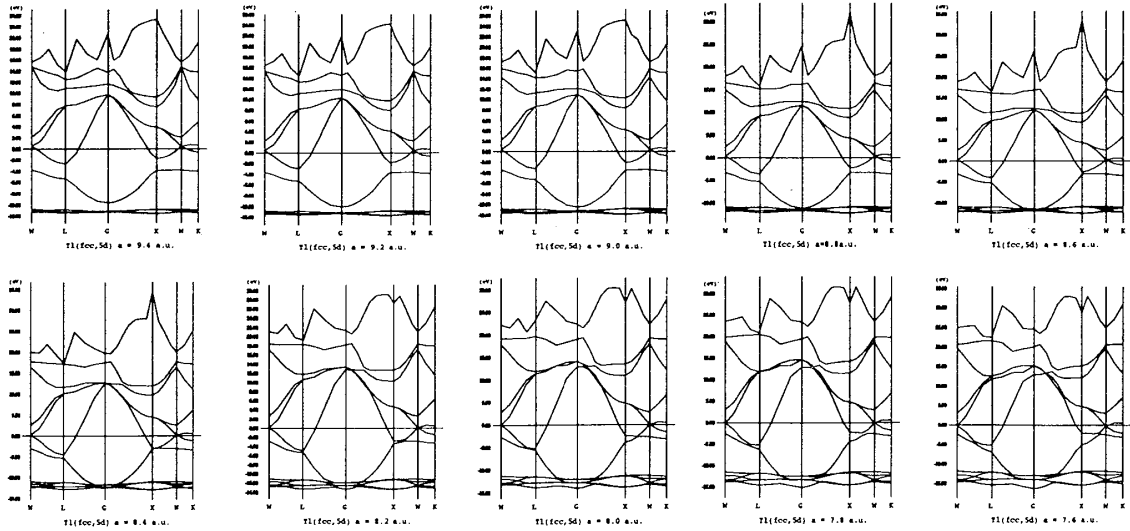


図 11: Tl の圧力によるバンド構造の変化

かった。この結果は、他の理論計算の結果[24]と定性的に一致する。

(ノルム保存型擬ポテンシャルデータベースNCPS97) 筆者は、ノルム保存型擬ポテンシャルデータベースの配布をCD-Rによって行なっている。既に、水素からヨウ素までは希ガスを除く全ての元素に関してポテンシャルデータを用意してある。更に、Cs、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Poのポテンシャルも用意した。

これに関しては、筆者ウェブページの”NCPS95(97)ユーザーへのお知らせ”(アドレス：<http://www.nirim.go.jp/~kobayak/INFO/info.html>)を参照して欲しい。

5 計算機編

5.1 計算機の歴史との絡み(バンド計算プログラムと計算機との絡み)

これは話せば長くなる話である。バンド計算は、計算機の進歩と密接に関わってきた、それは、より大規模な系、より複雑な系、より精度の高い計算を目指せば、自ずと大量の計算機資源を必要としてきたからである。当然、より計算効率の高いバンド計算アルゴリズムの開発によって少しでも消費する計算機資源を節約しようという試みは、今尚続けられている。

現在、PC(いわゆるパーソナルコンピュータのことで、ここでは主にIBM PC-AT互換機を対象とする)で使われる最新のCPUもIntelのPentiumIIIやAMDのAthlonとなりクロック数も600MHz(PentiumIII)にまで達している(1999年8月現在)。筆者が最初に購入したPC(富士通のFM7、確か1983年頃購入)のクロック数は2MHz程度で、メモリーは僅か64kBであった。

同じく、20~30年以上前は大型計算機の世界でも、メモリーは数十kBしかなかった。今からは想像もできない話である。現行の第一原理バンド計算プログラムを64kBのメモリーで動かせと言われれば、それは1000原子を扱う大規模計算より難しいかもしれない。

それでも当時からバンド計算は連綿と行なわれてきた。最も黎明期の頃は第一原理計算は不可能で(密度汎関数理論も世に出ていなかった)、経験的、半経験的な計算が行なわれていた。原子の電子状態に関しては、古典的なものとしてHarmanとSkillman[25]による扱いがある。その後、相対論効果も取り入れたものとして、KoelingとHarmon[26]による計算がある。

HohenbergとKohn(1964年)[1]、KohnとSham(1965年)[2]の”密度汎関数理論”(Kohn先生は1998年度のノーベル化学賞に輝く)の出現により、バンド計算は一つの飛躍を迎えることとなった。

この1960年代に、KKR法[27]、APW法[28]がバンド計算の主流となった。一方、擬ポテンシャルはいまだ経験的なものしか存在しておらず[29]、精度的な面で大きな問題があった。またこの頃CPA法[30]も世に出た。

1970年代に、O. K. Andersenによる線形化バンド計算法(LMTO、LAPW)[31]が実現し、それが普及していった。更にこれらは、FP-LMTO[32]、FLAPW[33]、FP-KKR法[34]へと拡張されていく(FP:フルポテンシャルの意)。

1970年代最後半と1980年代初めにかけて、第一原理的に作成された擬ポテンシャル(ノルム保存型擬ポテンシャル)[35][36]が出現した。そして、1985年にカー・パリネロ法[7]が登場する訳である。

このカー・パリネロ法の出現により、扱うことのできる原子数が数個~十数個のレベルから一気に数十~百個のレベルにまで達した。また、電子状態の計算だけではなく、その構造の最適化も行なうことが可能となった。その後、カー・パリネロ法は様々な効率化、高精度化への改良が施されていった。カー・パリネロ法が世に出た当初は、擬ポテンシャル+平面波基底によるものしかなかったが、その後APW法にこの方法が導入された[37]。また擬ポテンシャルも従来からあるノルム保存型以外に、より少ない基底(平面波)の数で済む最適化擬ポテンシャルや[38]、ノルム保存条件を課すことをやめることにより、最適化型より更に少ない基底で済む超ソフト擬ポテンシャル[39]が出てきた。

上記以外にも、PAW法[40]や、実空間法[18]などの新しい手法が出現している。

5.2 各種マシンでの実行（スパコン、並列計算機、ワークステーション）

並列化に関しては、物性研のVPP500（ベクトル並列型、分散メモリー）、原研のVPP300（ベクトル並列型、分散メモリー）、SX4（ベクトル並列型、共有メモリー）などを使用してきた。

最近、スカラー並列型の共有メモリーマシンで動く、OpenMP仕様の並列化も試みつつあるが、現在その作業はあまり進んでいない（プログラムのOpenMP化に関しては、COMPAQ〔旧DEC〕とSGIに深く感謝する）。

VPP、SXでの並列化は筆者ウェブページ”並列化（VPP）”、”並列化2（VPP）”、”並列化（SX4）”などを参照して欲しい。これらのアドレスは、

<http://www.nirim.go.jp/~kobayak/INTRO/parallel.html>
<http://www.nirim.go.jp/~kobayak/INTRO/parallel1.html>
<http://www.nirim.go.jp/~kobayak/INTRO/parallel2.html>

である。

5.3 Linux上でのバンド計算プログラムの実行（f2c + gcc）

最近、急激にいわゆるPC-UNIXが普及しつつある。特にその中でもLinuxの広がり方は凄まじいと言えるくらい驚異的なものがある。

筆者の使っているプログラムは残念ながら、Linux（他のPC-UNIXも同じ）上での標準的なフォートランコンパイラである、g77（GNUプロジェクトによる）ではコンパイルすら出来ない状態である。幸い、f2c + gcc（GNUプロジェクトによる）によって稼働させることが可能である。

尚、詳細は筆者ウェブページ、”作ってみようバンド計算プログラム”ページ（<http://www.nirim.go.jp/~kobayak/INTRO/makepro.html>）を参照して欲しい。

5.4 （ソフトウェア）コンパイラ、FORTRAN90(95)、HPF、MPI、PVM、OpenMP

果たして、フォートランは今後も使われ続けるか？。これは非常に難しいところである。バンド計算自体は、足して、引いて、掛けて、割ってだけで成り立つので、フォートランだけでも十分事足りるのであるが、GUI（Graphical User Interface）との連動を考えるととなると、どうしてもフォートラン以外の言語に頼らなければならなくなる。

一方、フォートランは、数値演算としての歴史が古く、数値演算ライブラリ等のプログラム資産が豊富にあり、現時点ではベクトル計算機や、並列計算機にも一早く対応できる強みがある。おそらくバンド計算の中核部分だけフォートランで記述し、その他、User Interfaceに関わるようなところは、C、C++、JAVA等が使われるようになる可能性が高い。一方で中核部分もC、C++にしてしまう試みもある。

フォートランが今後も使われ続けるとしても、FORTRAN77は次第にFORTRAN90(95)、HPF（High Performance Fortran）へと移行していくものと思われる。ただいつ頃、77仕様のプログラムが動作保証の実質的な対象外になるかは不明である。現在でも大抵のフォートランコンパイラではFORTRAN66以前の仕様にも一応対応しているものが多い。

プログラムの並列化において、科学技術計算ではまだフォートランが主流なので、MPI、PVM、OpenMPなどはフォートランに対応しているが、今後も永久にそれが続く保証はどこにもない。

6 まとめ編

以上、バンド計算とその関連する事項に関しての、非常におおまかな全体像を筆者の知り得る範囲内で説明を行なった。

実は、本テキストは大幅に原稿締め切り期限を過ぎてから本格的に書き出していて、少々突貫工事気味で書き連ねてしまっている感がある(夏の学校用のテキスト執筆の段階)。読者の皆様には、大変読み難い部分、引用や説明の間違い、説明が不十分な点も多々あると思うが、どうかご容赦願いたい。尚、本テキストは、空格子点近似と、銅の計算の部分を加筆し、現段階までで見つかった間違いに対しての修正を施している。

最後に一言、”一体これからバンド計算はどうなっていくのだろうか?”という問いに、筆者は「さあな。」とだけ言うておく。

6.1 文献紹介(書籍、解説論文など)

特に推薦する書籍、解説として以下のものを挙げておく。

[日本語によるもの]

(バンド計算、固体物理関連)

- (1)「コンピューターによるシリコンテクノロジーⅠ」、山本良一編、海文堂
- (2)「コンピューターでみる固体の中の電子」、和光信也著、講談社サイエンティフィック
- (3)「密度汎関数法とその応用 - 分子・クラスターの電子状態」、菅野 暁監修、里子允敏、大西梢平著、講談社サイエンティフィック〔密度汎関数法の詳細な説明あり、注釈、参考文献も大変有用〕
- (4)「コンピューター・シミュレーションによる物質科学 - 分子動力学とモンテカルロ法」、川添良幸、三上益弘、大野かおる著、共立出版
- (5)「固体電子論」、山下次郎著、朝倉書店(1973)〔残念ながら現在絶版〕
- (6)「原子・分子の密度汎関数法」、R. G. パール、W. ヤング著、狩野覚、関 元、吉田元二 監訳、シュプリンガー・フェアラーク東京〔式の進め方が非常に丁寧で詳細〕
- (7)「固体電子構造 - 物質設計の基礎 - 」、藤原毅夫著、朝倉書店
- (8)「バンド理論 - 物質科学の基礎として」、小口多美夫著、内田老鶴圃

(群論関連)

- (9)「空間群のプログラム - TSPACE - 」、柳瀬 章著、裳華房
 - (10)「ブリルアン・ゾーンとは」(パリティ物理学コース)、柳瀬 章著、丸善株式会社
 - (11)「応用群論 - 群表現と物理学 - 」、犬井鉄郎、田辺行人。小野寺嘉孝著、裳華房
- (数値演算ライブラリ関連)
- (12)「Fortran77による数値計算ソフトウェア」、渡辺力、名取亮、小国力監修、丸善刊〔科学技術関係サブルーチンが豊富〕
 - (13)「行列計算パッケージ：LAPACK利用の手引」、E. Anderson, et al.、小国力訳、丸善刊(FORTRAN90 関連)
 - (14)「入門FORTRAN90実践プログラミング」、東田幸樹、山本芳人、熊沢友信著、SOFT-BANK BOOKS
 - (15)「bit別冊 詳解Fortran90」、M. Metcalf、J. Reid 著(西村恕彦、和田英穂、西村和夫、高田正之訳)、共立出版株式会社

[英語によるもの]

- (1)V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, 'Calculated Electronic Properties of Metals', (Pergamon, New York 1978)
- (2)V. L. Moruzzi and C. B. Sommers, 'Calculated Electronic Properties of Ordered Alloys: A Handbook (The Elements and Their 3d/3d and 4d/4d Alloys)', World Scientific[(1)の続編]
(バンド計算法〔ソース付き〕)
- (3)T. L. Loucks, 'Augmented Plane Wave Method', (Benjamin/Cummings, 1967)[APW]

- (4) H. Skriver, 'The LMTO method', (Springer-Verlag, 1984)[LMTO]
(バンド計算解説)
- (5) D. J. Singh, 'Planewaves Pseudopotentials and the LAPW Method', (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994)
(群論)
- (6) C. J. Bradley and A. P. Cracknell, "THE MATHEMATICAL THEORY OF SYMMETRY IN SOLIDS", (The Clarendon Press, Oxford 1972)

[解説論文]

- (1) 小口多美夫、佐々木泰造、固体物理 **25**、No.11(1990), 857
- (2) K. D. Brommer, B. E. Larson, M. Needels and J. D. Joannopoulos, Computer in Physics, MAY/JUNE(1993), 350
- (3) M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Review of Modern Physics, Vol. 64, No. 4(1992), 1045

謝辞

夏の学校参加に関して、本サブゼミ担当の上林氏、山口氏に深く感謝します。また、夏の学校のスタッフの皆様の御尽力にも深い感謝の意を表します。

また、無機材研の新井、梅原両氏には講義用のテスト計算結果への有益なご助言に感謝します。

またここで紹介した計算は、東京大学物性研究所のV P P 5 0 0、原研（計算科学技術推進センター）のV P P 3 0 0、S X 4、無機材研のDigital Alpha server2100、COMPAQ Alphaserwer GS140 上で行なわれた。

参考文献

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**(1964), B864.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**(1965), A1133.
- [3] 局所密度近似の表式に関しては多数の文献が存在する。
 - E. P. Wigner, Phys. Rev. **46**(1934), 1002
 - U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C**5**(1972), 1629
 - J. F. Janak, V. L. Moruzzi and A. R. Williams, Phys. Rev. B**12**(1975), 1257
 - O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B**13**(1976), 4274
 - A. H. MacDonald and S. H. Vosko, J. Phys. C: Solid State Phys., Vol. 12(1979), 2977
 - S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**(1980), 1200
(Monte Carlo)
 - D. M. Ceperley, Phys. Rev. B**18**(1978), 3126
 - D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., **45**(1980), 566.
(Parametrize for MC)
 - J. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B**23**(1981), 5048.
- [4] M. T. Yin and M. L. Cohen, Phys. Rev. B**26**(1982), 3259.
- [5] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. B**32**(1985), 3780
O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. B**32**(1985), 3792.
- [6] S. Baroni, P. Gianozzi and A. Testa, Phys. Rev. Lett., **59**(1987), 2662.

- [7] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., **55**(1985), 2471.
- [8] D. C. Langreth and J. P. Perdew, Phys. Rev. **B21**(1980), 5469
D. C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. **B28**(1983), 1809.
- [9] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett., **55**(1985), 1665
J. P. Perdew and W. Yue, Phys. Rev. **B33**, 8800
J. P. Perdew, in *Electronic Structure '91*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig(Akademic Verlag, Berlin, 1991), page 11.
- [10] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., **77**(1996), 3865
J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., **78**(1997), 1396.
- [11] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98**(1993), 5648
C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. **B37**(1988), 785.
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. **B23**(1981), 5048
A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett., **65**(1990), 1148.
- [13] これに関しては、筆者ウェブページ、
“<http://www.nirim.go.jp/~kobayak/INTRO/dftldaj.html>” の Exact exchange の項目を参照して欲しい。
- [14] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. **B34**(1986), 5390.
- [15] S. Fahy, X. W. Wang and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett., **61**(1988), 1631.
- [16] これに関しては、筆者ウェブページ、
“<http://www.nirim.go.jp/~kobayak/INTRO/dftldaj.html>” の T D D F T の項目を参照して欲しい。
- [17] order-N に対する試みは、種々の方法で試みられている。
W. Hierse and E. B. Stechel, Phys. Rev. **B50**(1994), 17811
M. Krajci and J. Hafner, Phys. Rev. Lett., **74**(1995), 5100
I. A. Abrikosov, A. M. N. Niklasson, S. I. Simak, B. Johansson, A. V. Ruban and H. L. Skriver, Phys. Rev. Lett., **76**(1996), 4203
P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, Phys. Rev. **B53**(1996), R10441.
- [18] F. Gygi, Phys. Rev. **B48**(1993), 11692
F. Gygi and G. Galli, Phys. Rev. **B52**(1995), R2229
J. R. Chelikowsky, N. Troullier and Y. Saad, Phys. Rev. Lett., **72**(1994), 1240
J. R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu and Y. Saad, Phys. Rev. **B50**(1994), 11355
T. Hoshi, M. Arai and T. Fujiwara, Phys. Rev. **B52**(1995), R5459
E. Tsuchida and M. Tsukada, Phys. Rev. **B52**(1995), 5573
T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. Lett., **82**(1999), 5016.
- [19] A. Shukla, M. Dolg and H. Stoll, Phys. Rev. **B58**(1998), 4325.
P. Zeiner, R. Dirl and B. L. Davies, Phys. Rev. **B58**(1998), 7681.
- [20] A. R. Williams and J. Soler, Bull. Am. Phys. Soc. **32**(1987), 562.
- [21] S. G. Louie, S. Froyen and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B26**(1982), 1738.
- [22] K. Kobayashi, 'The Review of High Pressure Science and Technology', Vol. 7, 196-198(1998)[Ga,In]
K. Kobayashi, Computational Materials Science 14 (1999), 72[Tl].

- [23] K. Takemura, K. Kobayashi and M. Arai, Phys. Rev. **B58**(1998), 2482.
- [24] D. L. Price, J. M. Wills and B. R. Cooper, Phys. Rev. Lett., **77**(1996), 3375[TiC]
D. L. Price, J. M. Wills and B. R. Cooper, Phys. Rev. **B48**(1993), 15301[TaC].
- [25] F. Harman and S. Skillman, "*Atomic Structure Calculations*", Prentice-Hall Inc.(1963).
- [26] D. D. Koeling and B. N. Harmon, J. Phys. **C10**(1977), 3107.
- [27] J. Korringa, Physica **13**(1947), 392
W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. **94**(1954), 1111.
- [28] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**(1937), 846
J. C. Slater, Phys. Rev. **92**(1953), 603
M. M. Saffren and J. C. Slater, Phys. Rev. **92**(1953), 1126.
- [29] B. J. Austin, V. Heine and L. J. Sham, Phys. Rev. **127**(1962), 276
V. Heine, *Solid State Physics*. Vol. 24(1970), New York, Academic Press, p1
M. L. Cohen and V. Heine, *Solid State Physics*. Vol. 24(1970), New York, Academic Press, p38
V. Heine and D. Weaire, *Solid State Physics*. Vol. 24(1970), New York, Academic Press, p249
R. W. Shaw, Jr. and W. A. Harrison, Phys. Rev. **163**(1967), 604.
- [30] P. Soven, Phys. Rev. **156**(1967), 809.
- [31] O. K. Andersen, Phys. Rev. **B12**(1975), 3060.
- [32] M. Methfessel, Phys. Rev. **B38**(1988), 1537.
- [33] H. Krakauer, M. Posternak and A. J. Freeman, Phys. Rev. **19**(1979), 1706
E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev. **B24**(1981), 864
M. Weinert, E. Wimmer and A. J. Freeman, Phys. Rev. **B26**(1982), 4571
L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. **B28**(1983), 4227 など
- [34] 平成2年度科学技術振興調整費、"計算材料科学に関する調査報告書"、平成3年3月(科学技術庁研究開発局)の「フルポテンシャルKKRと第一原理分子動力学」、赤井久純、269頁及びその参考文献を参照
- [35] D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett., **43**(1979), 1494.
- [36] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter, Phys. Rev. **B26**(1982), 4199.
- [37] J. M. Soler and A. R. Williams, Phys. Rev. **B40**(1989), 1560
J. M. Soler and A. R. Williams, Phys. Rev. **B42**(1990), 9728.
- [38] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. **B41**(1990), 1227
N. Troullier and J. L. Martins, Solid State Commun., **74**(1990), 613
N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. **B43**(1991), 1993.
- [39] D. Vanderbilt, Phys. Rev. **B41**(1990), 7892.
- [40] P. E. Blöchl, Phys. Rev. **B50**(1994), 17953.